

L4 ANSWER 3 OF 3 WPIX COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD
ACCESSION NUMBER: 1977-57813Y [33] WPIX
TITLE: Sizing of paper at pH 4.5-9 - using polymer dispersion
contg. sulphate or sulphonate emulsifier and melamine
resin.
DERWENT CLASS: A18 A21 A97 E19 F09
PATENT ASSIGNEE(S): (BADI) BASF AG
COUNTRY COUNT: 5
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
DE 2604547	A	19770811	(197733)*				<--
SE 7701060	A	19770829	(197737)				
JP 52096209	A	19770812	(197738)				
FR 2340401	A	19771007	(197747)				
IT 1083187	B	19850521	(198615)				

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1976-2604547 19760206
INT. PATENT CLASSIF.: D21H003-36

BASIC ABSTRACT:

DE 2604547 A UPAB: 19930901

Paper is bulk-sized at pH 4.5-9 with mixts. of (A) polymer dispersions obtd. in known manner by radical polymerisation. The polymers are prepd. from a hydrophobic monomer in aq. medium in the presence of an emulsifier. The dispersed polymer particles should have a glass transition temp. of -20 degrees - + 60 degrees C; and (B) melamine-CH2O resins having a viscosity of 10-12cP measured at 20 degrees C on a 30% aqueous soln.

The polymer dispersion is prepd in the presence of an emulsifier of general formula R-SO3M and/or R-O-SO3M where R is a hydrophobe residue and M=H, NH4 or alkali metal.

The sizing improves the printability. The sized paper is alkali-stable and in contrast to rosin-sized paper it can be filled with CaCO3. It has an excellent whiteness and better strength than when rosin-sized. Compsn. is not esp. pH sensitive.

Paper sized with 0.7% styrene/vitoluene/ethexyl acrylate/n-Bu acrylate (55/5/30/10,) copolymer and 0.0% melamine resin contg. Na o-aminobenzoate had a Cobb value of 19.3 and 50% ink penetration of 12 min.

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A05-B02; A07-A04B; A07-B; A08-S05; A12-B03A;
A12-W06B; A12-W06C; E10-A09A; E10-A09B2; E10-A09B5;
F05-A06C



51

Int. Cl. 2:

D 21 3/36

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 04 547 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 04 547

21

Aktenzeichen:

P 26 04 547.6

22

Anmeldetag:

6. 2. 76

43

Offenlegungstag:

11. 8. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Masseleimung von Papier

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

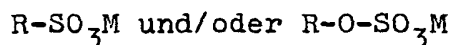
Taubitz, Chritof, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;
Reichel, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 6901 Eppelheim

DT 26 04 547 A 1

Patentansprüche

2604547

1. Verfahren zur Masseleimung von Papier bei pH-Werten zwischen 4,5 und 9 mit Mischungen aus
- A) Polymerisat-Dispersionen, die in an sich bekannter Weise durch radikalisch initiierte Polymerisation mindestens einer hydrophoben monomeren Verbindung in wässrigem Medium in Gegenwart von Emulgatoren erhalten werden und deren dispergierte Teilchen eine Glasstemperatur zwischen -20 und 60°C aufweisen und
- B) Melaminformaldehydharzen, die bei 20°C in 30 %-iger wässriger Lösung eine Viskosität von 10 bis 120 cP haben, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisat-Dispersion in Gegenwart eines Emulgators der allgemeinen Formel



in der R ein hydrophober Rest und M = Alkalimetall, Ammonium oder Wasserstoff ist, hergestellt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus
- A) 30 bis 95 Teilen einer wässrigen Polymerdispersion, die durch Emulsionspolymerisation von 10 bis 90 Teilen mindestens eines weichen hydrophoben, copolymerisierbaren Monomeren, 90 bis 10 Teilen mindestens eines harten hydrophoben, copolymerisierbaren Monomeren und, gegebenenfalls 0 bis 30 Teilen eines anderen copolymerisierbaren Monomeren hergestellt wird und
- B) 5 bis 70 Teilen eines Melamin-Formaldehyd-Harzes verwendet, das durch Polykondensation von Melamin, Formaldehyd und Aminocarbonsäuren und/oder deren Alkalisalzen in wässriger Lösung bei einem molaren Verhältnis von Melamin zu Formaldehyd von 1 : 1,8 bis 1 : 3 und einer Menge von 0,1 bis 0,5 Mol Aminocarbonsäure oder deren Alkalisalze pro Mol Melamin hergestellt wird.

709832/0815

ORIGINAL INSPECTED

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Masseleimung in Abwesenheit von Alaun bei pH-Werten zwischen 4,5 und 9 durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Masseleimung in Gegenwart von 0 bis 1 Gew.%, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines Retentionsmittels durchgeführt wird.

BASF Aktiengesellschaft *u*

6700 Ludwigshafen, den 3.2.1976

Verfahren zur Masseleimung von Papier

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Masseleimung von Papier bei pH-Werten zwischen 4,5 und 9 mit Mischungen aus

- (A) Polymerisat-Dispersionen, die in an sich bekannter Weise durch radikalisch initiierte Polymerisation mindestens einer hydrophoben monomeren Verbindung in wässrigem Medium in Gegenwart von Emulgatoren erhalten werden und deren dispergierte Teilchen eine Glasstemperatur zwischen -20 und 60°C aufweisen und
- (B) Melaminformaldehydharzen, die bei 20°C in 30 %-iger wässriger Lösung eine Viskosität von 10 bis 120 cP haben.

Aus der DT-AS 22 41 129 ist ein Verfahren zur Masseleimung von Papier in Abwesenheit von Metallsalzen bei pH-Werten zwischen 5 und 9 bekannt, bei dem eine Mischung aus einer anionischen Polymerisat-Dispersion und einem wasserlöslichen Melaminformaldehydharz als Leimungsmittel verwendet wird. Die Polymerisat-Dispersion wird in an sich bekannter Weise durch radikalisch initiierte Polymerisation mindestens einer hydrophoben monomeren Verbindung in wässrigem Medium in Gegenwart von carboxylgruppenhaltigen Emulgatoren hergestellt. Die dispergierten Teilchen der Dispersion haben eine mittlere Teilchengröße von < 200 nm und eine Glasstemperatur von $< 70^{\circ}\text{C}$. Die carboxygruppenhaltigen Dispersionen sind nur bei pH-Werten größer 8 herzustellen. Sie sind, da sie stark alkalisch sind, empfindlich gegen Kohlendioxid aus der Luft und sind auch bei hohen Emulgatorzusätzen mechanisch sehr instabil. Wird der pH-Wert der Dispersionen unter 8 gestellt, so fallen die Dispersionen aus, da dann die als Emulgatoren fungierenden Salze der schwachen Säuren hydrolysieren und die sich bildenden, undissoziierten Säuren keine Emulgierwirkung zeigen.

564/75

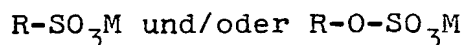
709832/0815

- 2 -

Außerdem wird die Leimung bei Anwesenheit von Stärke oder Hemicellulosen im Papierstoff stark geschädigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Leimungsmittel für Papier aufzuzeigen, das in einem weiten pH-Bereich hergestellt werden kann und gegenüber mechanischen Beanspruchungen stabil ist. Außerdem soll die Leimung durch Stärke nicht geschädigt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei dem eingangs beschriebenen Verfahren dadurch gelöst, daß die Polymerisat-Dispersion in Gegenwart eines Emulgators der allgemeinen Formel



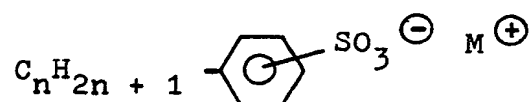
in der R ein hydrophober Rest und M = ein Kation, wie Alkalimetall, Ammonium oder Wasserstoff ist, hergestellt wird.

Überraschend ist, daß im Gegensatz zu den carboxylgruppenhaltigen Emulgatoren, die bei pH-Werten kleiner 10 ausfallen und als undissoziierte Säuren ihre Emulgatorwirkung verlieren, so daß die Dispersion koaguliert, die Alkylsulfat- oder Sulfonatgruppenhaltigen Emulgatoren als starke Säure unabhängig vom pH-Bereich immer ihre Emulgatorwirkung behalten, so daß die Dispersion nicht koaguliert und eigentlich nicht auf die Papierfasern aufziehen sollte, obwohl kein Alaun eingesetzt wird.

Mit derartigen Dispersionen lassen sich bei gleichen Zusatzmengen wesentlich bessere Leimwerte als mit den mit carboxylgruppenhaltigen Emulgatoren hergestellten Dispersionen erhalten.

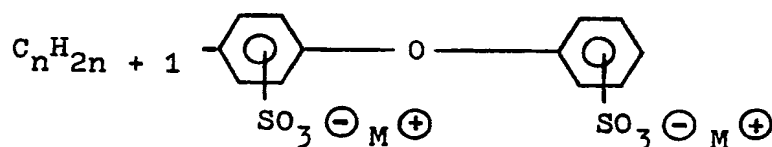
Die Herstellung der an und für sich bekannten, mit Alkyl- oder Arylsulfonat oder -sulfathaltigen Emulgatoren hergestellten Dispersionen ist nicht Gegenstand dieser Erfindung. Sie lassen sich bekannterweise im Gegensatz zu den carboxylgruppenhaltigen Dispersionen bei allen pH-Werten leicht herstellen und sind unempfindlich gegen pH-Wertschwankungen. Dadurch ist es möglich ohne Puffersubstanzen zu polymerisieren, was bekannterweise

durch den fallenden Salzeffekt zu feineren Dispersionsteilchen führt. Feinere Dispersionsteilchen ergeben im allgemeinen erhöhte Leimungswerte. Außerordentlich vorteilhaft für die Praxis ist die hohe Scherstabilität der Dispersionen gegenüber den auch bei hohen Emulgatorzusätzen empfindlichen, carboxylgruppenhaltige Emulgatoren enthaltende Dispersionen. Dadurch ist es möglich, die Dispersionen mit üblichen Pumpen an der Papiermaschine zu dosieren. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerisationsdispersionen der Leimungsmittelmischung werden in bekannter Weise durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Es ist jedoch wesentlich, daß man als Emulgator Verbindungen einsetzt, die mindestens eine Alkylsulfat- und/oder Sulfonatgruppe tragen. Die Verbindungen können durch die allgemeinen Formeln $R-SO_3M$ und/oder $R-O-SO_3M$, $M = \text{Alkalimetall, Ammonium oder Wasserstoff}$, charakterisiert werden. Darin bedeutet R - ein hydrophober Rest. Geeignet sind besonders hydrophobe Reste mit mehr als 8 C-Atomen, die sowohl aliphatisch, aromatisch und/oder cycloaliphatisch sein können. Als aliphatische Reste eignen sich z.B. sowohl solche mit linearer als auch verzweigter Kette, wie Sulfonate und Sulfate von C_8 - bis C_{30} -Paraffinen und deren Gemische, wie Lauryl-, Stearyl-, Dodecyl-, Isostearyl-Verbindungen, sowie Sulfonate und Sulfate von Naturprodukten, wie Ölsäure, Talg, Rizinusöl, Palmöl, Fischöl und Kolophonium. Geeignet sind auch Alkylaryl-Verbindungen, z.B. Verbindungen der allgemeinen Formel:



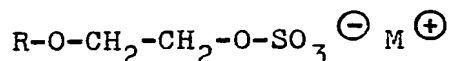
in der n eine ganze Zahl von 7 bis 22 und M ein Kation, vorzugsweise Na^+ , K^+ , NH_4^+ und H^+ ist.

Es kann auch mehr als eine Sulfonat- oder Sulfat-Gruppe in einer Molekel sein, wie Paraffindisulfonate oder z.B.

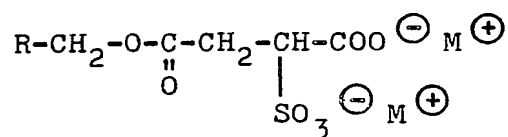


2604547

Außerdem ist es möglich, daß zwischen dem hydrophoben Rest und den Sulfonat- oder Sulfat-Gruppen andere Gruppen eingebaut sind, die jedoch weniger als 40, vorzugsweise weniger als 10 Gew.% des gesamten Emulgators betragen sollen, z.B. Äthylenoxid- oder Propylenoxidgruppen, wie



Außerdem eignen sich auch Emulgatoren, die neben einer Sulfat- oder Sulfonat- auch noch eine Carboxylgruppe tragen z.B.



Auch Gemische der Emulgatoren sind einsetzbar.

Der Emulgator wird in Mengen zwischen 0,1 und 15 %, vorzugsweise zwischen 0,2 bis 7,5 % eingesetzt. Er kann in der Vorlage ganz oder teilweise vorgelegt werden. Es ist auch möglich, einen Teil des Emulgators erst nach Ende der Polymerisation zuzugeben.

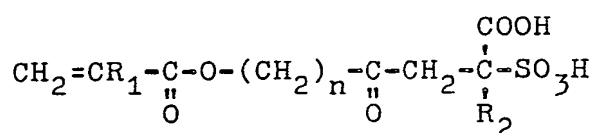
Vorzugsweise besteht die Polymerisat-Dispersion aus einem Copolymerisat, das durch Polymerisieren von sogenannten weichen hydrophoben Monomeren und sogenannten harten hydrophoben Monomeren erhalten wird. Als weiche hydrophobe copolymerisierbare Monomere verwendet man solche, die, wenn sie für sich allein polymerisiert werden, ein hydrophobes Polymerisat mit einer Glas temperatur von $< 30^{\circ}\text{C}$ ergeben. Es eignen sich besonders Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit vorzugsweise Alkoholen mit 3 oder mehr, vorzugsweise 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie n-Propylacrylat, iso-Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat sowie die Methacrylate, wie Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat sowie Gemische dieser Monomeren. Außerdem kommen olefinische Monomere, wie Butadien, Isopren und Vinylester in Betracht, vorzugsweise setzt man jedoch Acrylate und Butadien ein.

Als harte hydrophobe copolymerisierbare Verbindungen setzt man vorzugsweise solche ein, die, wenn sie für sich alleine polymerisiert werden, ein hydrophobes Monomeres vorzugsweise mit einer Glasstemperatur $< 120^{\circ}\text{C}$, in der Regel von 120° bis 60°C ergeben. Besonders eignen sich Styrol, α -Methylstyrol, α -Äthylstyrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid sowie Äthylen und Propylen, vorzugsweise jedoch Styrol und Acrylnitril. Die Copolymerisate enthalten jeweils mindestens ein Monomeres der beiden genannten Gruppen.

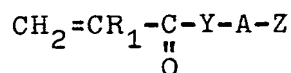
Zu den harten und weichen Monomeren können zusätzlich weitere Monomere in Mengen bis zu 30 % eingesetzt werden, vorzugsweise jedoch unter 10 %, bezogen auf die gesamten Monomeren, im Copolymerisat. Es kommen z.B. (Meth-)acrylester von Methanol und Äthanol sowie Alkohole mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen in Frage, wie Laurylacrylat und Dodecylacrylat sowie (Meth-)acrylsäureester, die Halogenatome und Hydroxylgruppen enthalten, wie 3-Chlor-2-hydroxypropylacrylat und -methacrylat, Monoester der Acryl- oder Methacrylsäure mit vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 C-Atome enthaltenden α - ω -Alkandiolen, wie Glykolmonoacrylat, Hydroxypropylacrylat, 1.4-Butandiolmonoacrylat, 1.4-Butandiolmonoacrylat-4-acetylacetonat, gegebenenfalls substituierte Amide α , β -olefinisch ungesättigte, vorzugsweise 3 bis 5 C-Atome enthaltender Mono- oder Dicarbonsäuren, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylol-methacrylamid, N-methylmethacrylamid, N-n-butoxymethylacrylamid, Maleinsäure-Diamid, sowie ferner meist in Mengen unter 3 % Monomere mit 2 polymerisierbaren äthylenischen Doppelbindungen, wie Divinylbenzol, Diallylphthalat, Glykol-diacrylat, 1.4-Butandiol-diacrylat, 1.6-Hexandiol-diacrylat, Vinylacrylat und Acrylacrylat sowie Methacrylate.

In Mengen von vorzugsweise unter 10 % eignen sich auch basische Acrylate, wie Dimethylaminoäthyl(meth-)acrylat, Diäthylaminoäthyl(-meth-)acrylat sowie Vinylimidazol, Vinylpyridin und Vinylbenzyl-(dialkyl-)amine und deren substituierte, protonierte oder quaternierte Derivate. Außerdem kommen α , β -mono-olefinisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren organische und anorganische Salze in Frage, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure sowie Monoalkyl-

ester von Dicarbonsäure der genannten Art mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkanolen, wie Maleinsäuremonomethylester, Itaconsäuremonoäthylester, vorzugsweise jedoch Acrylsäure und Methacrylsäure. Andere copolymerisierbare Monomere sind z.B. olefinisch ungesättigte Verbindungen mit Sulfonsäure oder Sulfonat-Gruppen und deren Salze, wie Vinylsulfonsäure, β -Acrylamido-methyl-propansulfonsäure, β -Methylacryl-amido- β -methyl-propansulfonsäure sowie Vinylbenzolsulfonsäure, Vinylbenzylsulfonsäure sowie Monomere, die Carbonyl- und Sulfongruppen enthalten, z.B.



sowie Monomere mit Phosphat- oder Phosphitgruppen, z.B. Ester oder Amide der folgenden allgemeinen Formel:

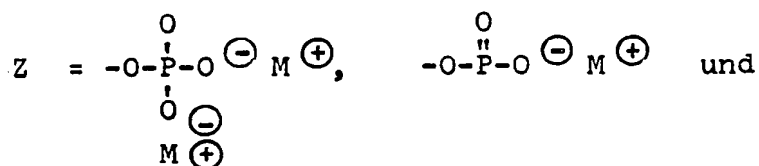


in der

$\text{R}_1 = \text{H}, -\text{CH}_3$

$\text{Y} = -\text{O}-, -\text{NH}-, -\text{NR}-$

$\text{A} = \text{C}_1\text{- bis C}_8\text{-Alkylengruppen, vorzugsweise C}_1\text{- bis C}_4\text{-Alkylengruppen}$



$\text{M} = \text{ein Kation, vorzugsweise Na}^+ \text{ oder H}^+ \text{ ist.}$

Die Mengen an den sogenannten weichen und harten Monomeren und den gegebenenfalls anderen Monomeren sollen so gewählt werden, daß man ein hydrophobes Polymeres erhält, deren dispergierte Teilchen vorzugsweise eine Glasstemperatur zwischen -20°C und $+60^\circ\text{C}$ aufweisen.

Bei dem Verfahren können die üblichen, Radikale bildenden Initiatoren verwendet werden, die im allgemeinen wasserlöslich sind. Geeignet sind z.B. Persulfate, wie Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Perborate, wie Natriumperborat oder Redoxkatalysatoren wie Wasserstoffperoxid in Kombination mit Eisen-salzen.

Die Menge an radikalbildenden Initiatoren liegt im allgemeinen im üblichen Bereich, d.h. von 0,1 bis 4, vorzugsweise von 0,2 bis 2 Gew.% radikalbildenden Initiator, bezogen auf die Menge Monomeren.

Die Polymerisation kann bei jedem pH-Wert in dem Bereich zwischen 2 und 12 durchgeführt werden. Die erhaltenen Polymerisat-Dispersionen können Feststoffgehalte bis zu 60 Gew.% aufweisen, vorzugsweise zwischen 30 und 50 Gew.%.

Die andere Komponente der erfindungsgemäß zu verwendenden Leimungsmittelmischung besteht aus einem Melaminformaldehydharz, das aus der DT-PS 21 26 866 bekannt ist. Diese Harze erhält man durch Polykondensation von Melamin, Formaldehyd und Aminocarbonsäure (oder deren Alkalisalzen) in wässriger Lösung, wobei ein molares Verhältnis von Melamin zu Formaldehyd von 1 : 1,8 bis 1 : 3 und außerdem eine Menge von 0,1 bis 0,5 Mol Aminocarbonsäure (oder deren Salze) pro Mol Melamin eingehalten wird. Die 30 %-igen wässrigen Lösungen der Harze sollen bei 20°C eine Viskosität von 10 bis 120 cP haben. Für die Herstellung kommen aliphatische und aromatische Aminocarbonsäuren in Frage. Geeignet sind z.B. die Alkalisalze der Aminoessigsäure, der Aminobenzoesäure und der Aminocaprinsäure. Vorzugsweise werden aliphatische Aminocarbonsäuren bzw. deren Alkali-, insbesondere deren Natriumsalze, die 1 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, bei der Kondensation eingesetzt.

Die Polymerdispersion und das Melamin-Formaldehyd-Harz werden der Papiermasse im Verhältnis 30 : 70 bis 95 : 5, vorzugsweise 40 : 60 bis 80 : 20 zugesetzt. Dabei kann man zuerst das Melamin-Formaldehyd-Harz und dann die Polymerisatdispersion zusetzen oder in umgekehrter Reihenfolge vorgehen. Es ist auch möglich, die beiden

Komponenten vor Zugabe zur Papiermasse abzumischen. Die Komponenten haben eine gute Lagerstabilität.

Die Leimungsmittelmischung wird in Mengen von 0,25 bis 10, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gewichtsprozent (Festsubstanz, bezogen auf das Trockengewicht des Papierfaserbreis) dem Papierstoff zugesetzt. Die Leimung des Papiers kann in Abwesenheit von Aluminiumionen in einem pH-Bereich von 4,5 bis 9 sowie in Anwesenheit von Aluminiumionen in demselben pH-Bereich durchgeführt werden. Der pH-Wert des Papierfaserbreis kann nach Zugabe der Leimungsmittelmischung auf jeden beliebigen Wert in dem genannten Bereich eingestellt werden. Für die Einstellung des geeigneten pH-Werts eignet sich vorzugsweise Schwefelsäure und/oder auch Alaun. Vorzugsweise stellt man den pH-Wert mit Hilfe von Schwefelsäure auf Werte zwischen 5,5 und 7.

Die erfindungsgemäß geleimten Papiere zeigen neben ausgezeichneten Leimungswerten eine alkalistabile Leimung, die Papiere können im Gegensatz zu harzgeleimten Papier mit Kreide (CaCO_3) gefüllt sein, haben eine ausgezeichnete Weiße und eine gegenüber mit Hilfe von Harzleim geleimten Papieren erhöhte Reißfestigkeit. Außerdem sind die Papiere durch den geringen Säurezusatz bzw. Alaunzusatz sehr lagerstabil, und zerfallen nicht nach Jahren, wie mit Harzleim geleimte Papiere.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Komponenten kann man die für die Papierherstellung bekannten Zusätze verwenden, wie Entschäumer, Retentionsmittel, wie Polyäthylenimine, Polyamidoamine, Vernetzungsprodukte der genannten Verbindungen mit Epichlorhydrin, Produkte, wie sie z.B. gemäß der US-Patentschrift 3 642 572 erhalten werden. Die Retentionsmittel werden dabei dem Papierstoff in Mengen von 0 bis zu 10 Gew.%, bezogen auf trockenen Faserstoff, zugesetzt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die angegebenen Teile und Prozente sind auf das Gewicht der Stoffe bezogen.

Beispiele

A. Herstellung der Polymerisat-Dispersionen

Dispersion 1

55 Teile Styrol, 5 Teile Vinyltoluol, 30 Teile 2-Äthylhexylacrylat und 10 Teile n-Butylacrylat läßt man unter Rühren bei 90°C zusammen mit einer Lösung von 0,6 Teilen Kaliumperoxidisulfat in 30 Teilen Wasser zu einem Gemisch von 4 Teilen Laurylbenzol-sulfonat-Natrium und 130 Teilen dest. Wasser in 2 Stunden zulaufen. Man polymerisiert 2 Stunden bei 80° nach uns erhält eine außerordentlich stabile Dispersion.

Dispersion 2

60 Teile Styrol, 39 Teile 2-Äthylhexylacrylat und 1 Teil Methacrylsäure läßt man unter Rühren bei 80°C zusammen mit einer Lösung von 0,8 Teilen Kaliumperoxidisulfat in 30 Teilen Wasser zu einem Gemisch von 3 Teilen des Natrium-Salzes des Sulfobernsteinsäurediisocylesters und 150 Teilen Wasser in 2 Stunden zulaufen. Man polymerisiert 2 Stunden bei 85° nach.

Dispersion 3

60 Teile Styrol, 35 Teile n-Butylacrylat, 5 Teile 1,4-Butandiolmonoacrylat-4-acetylacetonat, 50 Teile Wasser und 2 Teile Laurylsulfonat-Natrium läßt man unter Rühren gleichzeitig bei 85°C zusammen mit einer Lösung von 0,8 Teilen Kaliumperoxidsulfat in 20 Teilen Wasser zu einem Gemisch aus 2 Teilen Laurylsulfonat-Natrium und 110 Teilen Wasser in 2 Stunden zulaufen. Nach Zugabe der Monomeren erhitzt man die Mischung noch 2 Stunden auf eine Temperatur von 85°C.

Dispersion 4

60 Teile Styrol und 39 Teile n-Butylacrylat läßt man unter Rühren gleichzeitig bei 85°C zusammen mit einer Lösung von 0,4 Teilen Kaliumperoxidisulfat in 20 Teilen Wasser zu einem Gemisch aus

2 Teilen Laurylsulfonat-Natrium, 1 Teil Natriumhydroxid, 1 Teil Methacrylsäure und 160 Teilen Wasser in 3 Stunden zulaufen. Nach beendeter Zugabe der Monomeren wird die Mischung noch 2 Stunden auf 85°C erhitzt.

Dispersion 5

60 Teile Styrol und 40 Teile n-Butylacrylat läßt man unter Rühren gleichzeitig bei 85°C mit einer Lösung von 0,4 Teilen Kaliumperoxidsulfat in 20 Teilen Wasser zu einem Gemisch aus 3 Teilen Laurylsulfat-Natrium, 0,3 Teilen Natriumhydroxid und 160 Teilen Wasser in 2 Stunden zulaufen. Nach beendeter Zugabe der Monomeren wird die Mischung noch 2 Stunden auf 85°C erhitzt.

Dispersion 6

Wurde hergestellt wie Dispersion 5, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle von 3 Teilen Laurylsulfat-Natrium 2 Teile des Natrium-Salzes von sulfoniertem Rizinusöl eingesetzt wurden.

Dispersion 7

Wurde hergestellt wie Dispersion 5, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle von 3 Teilen Laurylsulfat-Natrium 2,5 Teile des Natrium-Salzes einer sulfonierten Ölsäure eingesetzt wurden.

Dispersion 8

Wurde hergestellt wie Dispersion 5, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle von 3 Teilen Laurylsulfat-Natrium 4 Teile α -Hydroxy-octadecansulfonsaures Natrium als Emulgator verwendet wurde.

Dispersion 9

60 Teile Styrol und 40 Teile 2-Äthylhexylacrylat läßt man unter Rühren gleichzeitig bei 85°C mit einer Lösung von 0,6 Teilen Kaliumperoxidisulfat in 20 Teilen Wasser zu einem Gemisch aus 2 Teilen Laurylsulfonat-Natrium und 220 Teilen Wasser in 2 Stunden zulaufen. Nach Beendigung der Monomerenzugabe wird die Mi-

sung noch 2 Stunden auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Man erhält eine scherstabile Dispersion, die mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von 11 eingestellt wird.

Vergleichsdispersion 1

60 Teile Styrol und 40 Teile 2-Äthylhexyl-acrylat läßt man unter Rühren bei 85°C gleichzeitig mit einer Lösung von 0,6 Teilen Kaliumperoxidisulfat in 20 Teilen Wasser zu einem Gemisch aus 2 Teilen laurinsaurem Natrium, 0,2 Teilen Natronlauge und 220 Teilen Wasser in 2 Stunden zulaufen. Nach Beendigung der Monomerenzugabe wird die Mischung noch 2 Stunden auf eine Temperatur von 85°C erhitzt. Die Dispersion ist empfindlich gegen pH-Wert-Schwankungen und gegen mechanische Behandlung sehr anfällig.

Vergleichsdispersion 2

Wie Vergleichsdispersion 1, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle von 2 Teilen laurinsaurem Natrium 2 Teile des Natriumsalzes eines durch thermische Disproportionierung aus Kolophonium gewonnenem Harzsäuregemisches als Emulgator eingesetzt wurde.

Vergleichsdispersion 3

Die Vergleichsdispersion 1, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle von 2 Teilen laurinsaurem Natrium 2 Teile Natrium-oleat eingesetzt wurden.

B. Herstellung der wasserlöslichen Melaminformaldehydharze (nach Patent 21 26 866)

Harz 1

Ein Gemisch aus 2770 Gewichtsteilen 40 %-iger wäßriger Formaldehydlösung, 1890 Gewichtsteile Melamin, 420 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Aminoessigsäure und 555 Gewichtsteilen Wasser wird unter Rühren auf 85°C erwärmt. Die Kondensation wird bei dieser Temperatur so lange fortgesetzt, bis eine durch Zusatz von Wasser auf einen Festgehalt von 30 % eingestellte Probe beim Abkühlen auf

20°C eine Viskosität von 39 cP zeigt. Anschließend wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und das erhaltene Kondensationsprodukt mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 35 % und einen pH-Wert von 8,0 eingestellt.

Harz 2

Ein Gemisch aus 1384 Gewichtsteilen 40 %-iger Formaldehydlösung vom pH-Wert 8, 945 Gewichtsteilen Melamin und 132 Gewichtsteilen Wasser wird auf 85°C erwärmt. Die erhaltene Harzlösung wird so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine mit 5 Teilen siedendem Wasser versetzte Probe beim Abkühlen auf 50°C eine Trübung zeigt. Sodann erfolgt Zugabe von 558 g einer 50 %-igen Lösung des Kalimsalzes der ϵ -Aminocapronsäure. Die Kondensation wird bei einem pH-Wert von 7,5 bis 8,0 und bei einer Temperatur von 82 bis 85°C noch so lange fortgesetzt, bis eine Probe, die mit Wasser auf einen Festkörpergehalt von 30 % eingestellt wurde, bei 20°C eine Viskosität von 40 cP ergibt. Durch Zugabe von Wasser wird das Gemisch auf einen Feststoffgehalt von 30 % eingestellt und anschließend auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Harz 3

2660 Gewichtsteile 40 %-ige wäßrige Formaldehydlösung, 1875 Gewichtsteile Melamin, 584 Gewichtsteile Natriumsalz der o-Aminobenzoessäure und 840 Gewichtsteile Wasser werden unter Rühren auf 86 bis 88°C erhitzt. Der pH-Wert des Gemisches, der anfänglich 11,0 beträgt, fällt während des Erwärmens auf 8,5. Bei der Temperatur von 86 bis 88°C wird das Gemisch so lange erwärmt, bis eine Probe der Harzlösung, die durch Hinzufügen von Wasser auf 30 % Trockensubstanz eingestellt wurde, bei 20°C eine Viskosität von 28 cP ergibt.

C. Anwendungstechnische Beispiele

Beispiel 1

Auf einem Rapid-Köthen-Laborblattbildner werden unter Zusatz der in Tabelle 1 angegebenen Leimungsmittel und Alaun Normblätter aus

100 % gebleichtem Fichtensulfitzellstoff mit einem Flächengewicht von 80 g/m² hergestellt. Die Leimung erfolgt in der Masse in Abwesenheit von Alaun. Die Leimungsprüfung umfaßt die Bestimmung des Cobb-Wertes nach DIN 53 132 und der Tintenschwimmzeit mit einer Normtinte nach DIN 53 126. Zum Vergleich wird ein Laborblatt in üblicher Weise mit Harzleim geleimt.

- 14 -

16

O.Z. 31 834
2604547

Tabelle 1

Leimungsmittel	% (bezogen auf Feststoff)	Harz 3 % (bezogen auf Feststoff)	pH bei Blattbildung	Cobb-Wert (1 min)	50 % Tinten- durchschlag (min)
Dispersion 1	0,7	0,3	5,5	19,3	12
Dispersion 2	0,7	0,3	5,5	17,2	26
Dispersion 3	0,7	0,3	5,5	21,2	7
Dispersion 4	0,7	0,3	5,5	20,3	14
Dispersion 5	0,7	0,3	5,5	18,6	17
Dispersion 6	0,7	0,3	5,5	22,4	13
Dispersion 7	0,7	0,3	5,5	19,3	14
Dispersion 8	0,7	0,3	5,5	20,7	9
Dispersion 9	0,7	0,3	5,5	17,2	28
Dispersion 9	0,35	0,15	5,5	22,4	4
Dispersion 9	0,50	0,22	5,5	20,8	7
Dispersion 9	1,0	0,40	5,5	18,0	40
Dispersion 5	0,7	0,3	4,5	18,2	21
Dispersion 5	0,7	0,3	6,5	18,5	18
Harzleim	1,0	-	4,5	16,8	24

709832/0815

- 15 -

17

Beispiel 2

Es wird ein Blatt aus 100 % gebleichtem Fichtensulfitzellstoff unter Zusatz von 20 % Calciumcarbonat als Füllstoff bei pH 7,5 gebildet. Als Leimungsmittel wird eine Kombination aus 0,7 % der Dispersion 9 und 0,7 % des Harzes 3 (die Angaben in % beziehen sich jeweils auf die Feststoffe) verwendet. Zusätzlich wurde ein modifiziertes Polyäthylenimin in einer Menge von 0,2 %, bezogen auf atro (absolut trockenen) Stoff - als Retentionsmittel für den Füllstoff - zugegeben.

Es wurden folgende Leimungswerte gemessen: Cobb-Wert (1 min) 22,8; die Zeit bis zum 50 %-igen Tintendurchschlag betrug 70 Minuten. Die guten Leimungswerte zeigen die Anwendbarkeit von Calciumcarbonat als Füllstoff.

Beispiel 3

Auf einer Papiermaschine wird bei einer Geschwindigkeit von 70 m/min ein holzfreies Offsetpapier mit einem Flächengewicht von 75 g/m² und 10 % Asche (Clay) hergestellt. Als Faserstoffe fanden 50 % gebleichter Fichtensulfitzellstoff und 30 % gebleichter Buchensulfitzellstoff, sowie 20 % gebleichter holzfreier stärkehaltiger Ausschuß Verwendung. Der Stoffsuspension wurden 1,4 % (bezogen auf die Feststoffe) der Dispersion 9 und 0,7 % (bezogen auf Feststoff) des Harzes 3 zudosiert. Der pH-Wert des Papierstoffs betrug 5,5. Vergleichsweise wurde der gleiche Faserstoff mit 2 % (fest) eines Emulsionsleimes auf Kolophoniumbasis und 1,5 % Alaun geleimt. Die Ergebnisse der Papierprüfwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

	Vergleichsbei- spiel Emulsionsharz- leim	erfindungsgemäß geleimt
Cobb, 1', H ₂ O	13,5	18,1
Cobb, 1', n/10 NaOH	88,4	29,4
Tinte 50 % Durchschlag (min)	35	20,5
Weißer % R6	86,1	86,6
mittlere Reißlänge (m)	2120	2545
Dennision (Mittelwert)	4	7

Beispiel 4

Die Masseleimung erfolgte im schwach saurem Medium (pH 6,5) mit einer Mischung aus Dispersion 9 und Harz 3 sowie zum Vergleich mit den Dispersionen 9, Vergleichsdispersionen 1, 2 und 3 in Abwesenheit eines Melaminformaldehydharzes. Vergleich mit Dispersionen mit carboxylgruppenhaltigen Emulgatoren 100 % gebt. Sulfitzellstoff; Laborblattbildner; mit Schwefelsäure wird ein pH-Wert von 6,5 eingestellt.

A) Zusatzmenge je 1 % (fest) Dispersion, ohne Formaldehyd-Melaminharz

Leimungsmittel	Cobb (1')	50 % Tintendurchschlag (min)
Dispersion 9	100	0
Vergleichsdispersion 1	105	0

B) Zusatzmenge je 0,77 % (fest) Dispersion und je 0,23 % Formaldehyd-Melamin-Harz

Leimungsmittel	Cobb (1')	50 % Tintendurchschlag (min)
Dispersion 9 + Harz 3	18,5	21
Vergleichsdispersion 2 + Harz 3	32,0	4
Vergleichsdispersion 3 + Harz 3	58,3	0,5

709832/0815

